

A talajok redox viszonyainak vizsgálata modellkísérletekben

MÁTÉ FERENC és SZABOLCS ISTVÁN

Agrokémiai Kutató Intézet Talajtani Osztálya, Budapest

A talajokban végbemenő biológiai folyamatok jóformán kivétel nélkül szoros kapcsolatban állnak az oxidációs-redukciós viszonyokkal. Miután e folyamatok dinamikáját legjobban a redox potenciál tükrözi vissza, ennek ismeretében rendkívül értékes és hasznos következtetéseket vonhatunk le a talajképződést illetőleg.

Több, mint 35 éve foglalkoznak a kutatók a talajok redox potenciáljának megismerésével. Gillespie [3] már 1920-ban mér talajban redox potenciált, Heszner [4] pedig 1930-ban megállapítja, hogy egyes különböző talajok más és más redox potenciállal jellemezhetők. Ugyanebben az évben Remezev [8] a podzolképződés redox potenciál alakulásának dinamikáját vizsgálja és megállapítja, hogy e talajtípus kialakulása során a redox viszonyok és velük együtt a $Fe^{++}-Fe^{+++}$ rendszer jól megállapítható szezonidinamikát mutatnak. Ezt még kapcsolatba hozza mérései alapján a nitrifikáció és denitrifikáció viszonyaival is. Brown [1] 1934-ben már 70 jól használható módszerről számol be, melyeket eredményesen lehet alkalmazni talajok redox potenciáljának mérésénél. A kutatók elég régen rájöttek arra is, hogy a talajok redox potenciálját sok tényező befolyásolja (Wartenberg [17]) tehát azt is csak a talajképződés egységes folyamatába illesztve lehet eredményesen vizsgálni és a kapott adatokat helyesen értékelni. Így végezvén vizsgálatait Szerdobolszkij [12, 13, 14] több, agronómiailag is igen értékes eredményre jut, így például megállapítja, hogy öntözés hatására erősen változik a talaj redox potenciálja, sőt a redox potenciál alapján kellően ismert talajviszonyok között az alkalmazandó öntözővíz mennyiségére és az öntözés időpontjára nézve is útmutatásokat lehet adni. Ugyancsak bebizonyítja a redox viszonyok fontos szerepét a vízálló talajmorzsák képződésében, valamint részletesen tanulmányozza a glejes szintek képződésének redox viszonyait.

Starkey és Wight [11] a talajban bekövetkező szulfátredukció redox viszonyait vizsgálták, Puri [7] valamint McKenzie és Erickson [5] pedig a vas és mangán változásának a redox potenciállal való összefüggéseire mutatnak rá. Burrows és Cordon [2] pedig bebizonyították, hogy egyes szerves anyagok bomlása a talajban csakis megfelelő redox viszonyok mellett következik be.

Hazai kutatóink közül jól ismertek Sik [9, 10] és Prettenhoffer [6] vizsgálatai, akik a rizs barnulósos megbetegedését ugyancsak a talaj kedvezőtlen redox viszonyaival, a túlzott anaerobiozissal hozzák kapcsolatba. Hasonló eredményekről számol be Vámos [15] is.

A talajokban lejátszódó oxidációs redukciós folyamatok ismerete azért is nagyon fontos, mert különböző fémek, főképp a vas és mangán alacsonyabb vegyértékű ionjai mérgezően hatnak a növényekre és akadályozzák azok fejlődését, mint több szerző, így pl. Szerdobolszkij [12, 14] és Sik [9, 10] mutat rá arra.

Ugyancsak kedvezőtlen hatást gyakorol a redukció a talajban a nitrogén-, valamint a foszforforgalomra is, de nagymértékben akadályozza a túlzott anaerobiózis a jól vízálló morzsás szerkezet kialakulását is, amit Szerdobolszki [14] vizsgálatai bizonyítanak.

Mint a fenti rövid irodalmi áttekintésből is látszik, a redox viszonyok vizsgálata nemcsak elméletileg fontos, hanem számos fontos gyakorlati kérdés megoldásához is nagy segítséget nyújt.

Az alább következő kísérleteinkben a talajok mesterségesen létrehozott degradálódása folyamán, az aerob és anaerob viszonyok között vizsgáltuk a redox potenciál változásait.

Mind az irodalmi adatok (Viljamsz [16]) mind saját kísérleteink azt mutatják, hogy a talaj anyagának degradációjához anaerob viszonyok szükségesek. Ezeket a viszonyokat pedig a talajok redox potenciáljának értékei igen jól jellemzik.

A talajok úgynevezett degradációja, azaz egyrészt a szerves anyag oldható formában való elválása az ásványi résztől, másrészt az ásványi rész további bomlása ugyancsak jól definiált redox viszonyok mellett folyik le. Ilyenkor a túl bő nedvességviszonyok és anaerob mikroszervezetek hatására bomlik meg a talaj anyaga. Természetszerűleg a folyamat alatt uralkodó redox viszonyok útmutatást kell, hogy adjanak a degradációt előidéző oxidációs-redukciós körülményekre. Kísérleteinkben mesterségesen előidézett talajdegradáció során mértük a redox viszonyokat.

Kísérleti rész

Modellkísérleteken vizsgáltuk azt, hogy különböző jól meghatározott feltételek között a talaj redox viszonyai hogyan alakulnak. Tizenkét üvegtelecsérbe Szarvas környékéről származó réti talajt helyeztünk. A tizenkét telecsér közül hatot az eredeti talajjal töltöttünk meg, hatot pedig olyan talajjal, amelyet 2,5%-nak megfelelő mennyiségű, finom eloszlású kalciumkarbonáttal kevertünk össze. Ezután a telecsérekben elhelyezett talajt különböző kezeléseknél vetettük alá. Egy hat telecsérből álló sorozatnál állandó anaerob viszonyokat idéztünk elő azáltal, hogy a talajt állandóan desztillált víz, $n/100 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ és $n/100 \text{ NaHCO}_3$ oldatokkal nedvesen tartottuk, mégpedig mindhárom kezelést eredeti és meszezett talajon is megismételve, a másik hat talajt ugyanezekkel az oldatokkal kezeltük, azonban a megnedvesítés után biztosítottuk a nedvességlelesleg eltávozását és a talaj kiszáradhatott. A kísérlet elrendezését az alábbi vázlat szemlélteti:

1	2	3	4	5	6	időszakosan megnedvesítve
12	11	10	9	8	7	állandó felesleg- ben nedvesítve
deszt. víz	$n/100$ NaHCO_3	$n/100$ Na_2SO_4	$n/100$ Na_2SO_4	$n/100$ NaHCO_3	deszt. víz	
+	+	+				
CaCO_3	CaCO_3	CaCO_3				

Minden talajmintába sima platinadrót elektrodát süllyesztettünk, amelyek a kísérlet egész ideje alatt ugyanazon a helyen a talajban maradtak. Bizonyos időszakonként megmértük a redoxpotenciált, valamint a p_H értéket. A redoxpotenciált egy Metrohm rendszerű titriszkóppal mértük, összehasonlító elektrodául

telített kalomel-elektrodát használtunk. A p_H értéket a tölesérből kivett talajmintákon ugyancsak a fenti készülékkel mértük, kinhidronnal és kalomel-elektroda segítségével.*

A kísérletet 1955. III. 3-án indítottuk el. A talajminták megnedvesítése III. 3-án, III. 29-én, IV. 25-én történt. Minden mintára azonos folyadékmennyiség került, azonban az 1–6 sz. minták esetén engedték a folyadékfelesleget elfolyni és a talajt kiszáradni, a 7–12. sz. mintáknál azonban megakadályoztuk a folyadékfelesleg elfolyását, így a talajminta állandóan nedves maradt, sőt valamelyes folyadékréteg borította.

A mérések eredményeit az áttekinthetőség kedvéért grafikonok formájában az alábbiakban közöljük. Az ordinátákon az időt tüntetjük fel, az abcisszákon pedig a redoxpotenciálskálát mV-ban, ill. az RH érték formájában, valamint a p_H -t (1–12. grafikon).

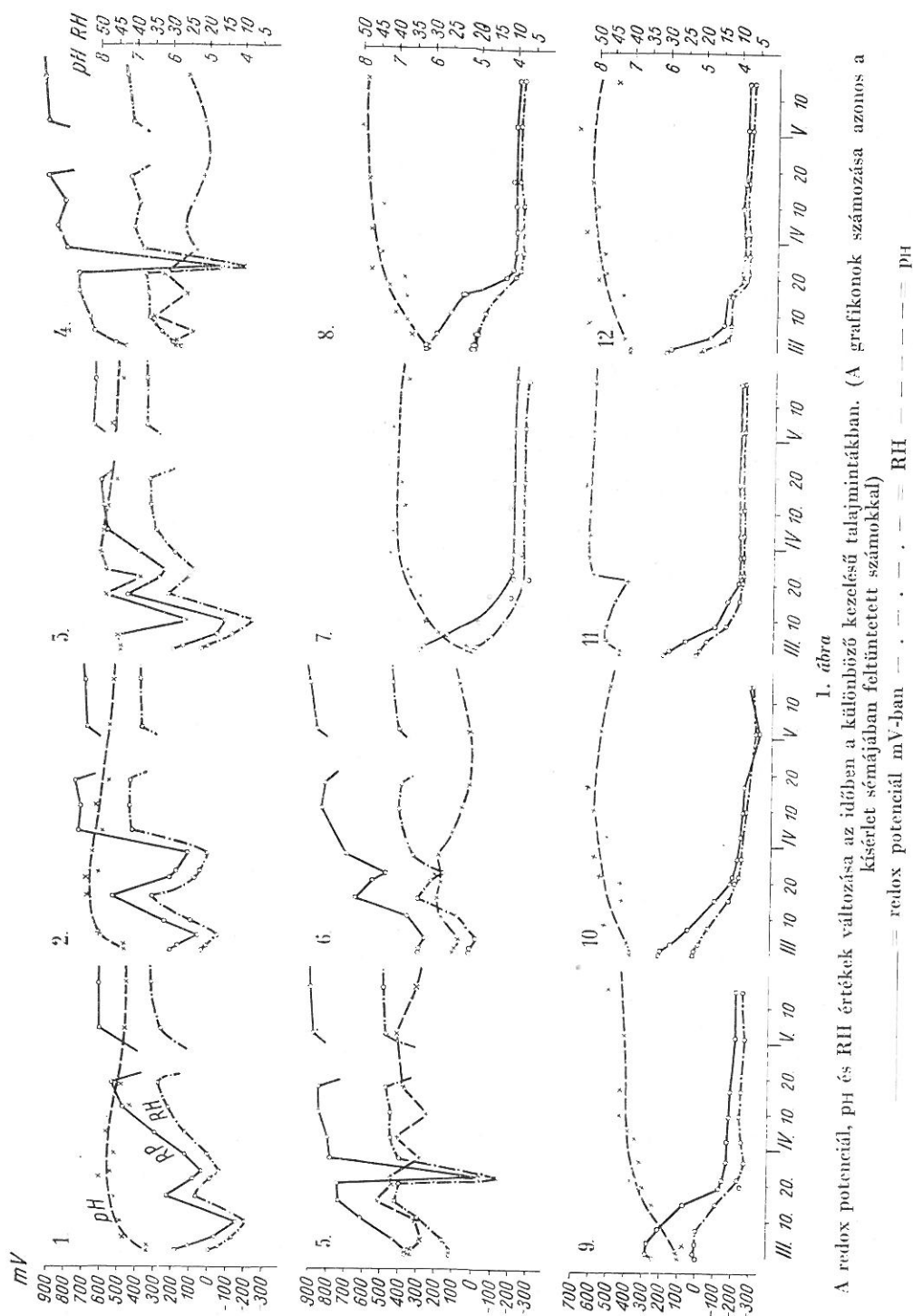
Amint látjuk, a 7–12. sz. talajmintáknak megfelelő redoxpotenciál görbék egyenletes lefutásúak, összhangban azzal, hogy a minták állandóan túlbő nedvesség hatása alatt voltak, míg az 1–6. sz. grafikonoknál kisebb-nagyobb ugrások tapasztalhatók, annak megfelelően, hogy esetenként a talaj többé-kevésbé száraz ill. nedves állapotában mértük a redox potenciált és így váltakozva jutottak benne túlsúlyba az oxidációs, ill. redukciós folyamatok.

A görbék lefutása azt mutatja, hogy a talaj nedvességállapota és ami ezzel természetesen összefügg, levegőviszonyai döntő mértékben befolyásolják a talajban lefolyó redox folyamatok jellegét. Azoknál a talajoknál, amelyek állandóan a túlbő nedvesség hatása alatt voltak, a kísérlet tartama alatt szélsőségesen alacsony redoxpotenciál és RH értéket kaptunk. Ilyen redoxviszonyok mellett a talajban levő Fe és Mn feltétlenül redukált állapotban kell, hogy jelen legyenek, ami a növénytermelés szempontjából igen jelentős, hiszen a redukált állapotú ionok felhalmozódása a növényekre súlyos károsodással járhat. Az anaerob sorozatnál, mint láthatjuk, a különböző oldatok nem okoznak lényeges eltérést a redukciós folyamatok kifejlődésére. A meszezett 10, 11, 12. sz. grafikonokkal jellemzett talajoknál következetesen alacsonyabb redoxpotenciálokat mértünk, azonban ha az RH értéket nézzük, nem tapasztalunk lényeges eltérést a nem meszezett mintákhoz viszonyítva, vagyis az alacsonyabb mV értékek a p_H érték magasabb voltával állnak kapcsolatban.

Az 1–6. sz. mintáknál a görbék lefutása azt a periodicitást mutatja, amely a nedvességhorgalomban is végbement. A nedvességhorgalomban bekövetkezett változásokat igen gyorsan követi a megfelelő redox folyamat kifejlődése és ezt a változást — mint a mérések adatai mutatják — érzékenyen figyelemmel lehet kísérni az elektrodán kialakuló redoxpotenciál meghatározásával. Meszezett talajok esetében a nedvességváltozással együtt fellépő redoxpotenciálváltozások kevésbé élesek, mint az eredeti minták esetében. A meszezett talajoknál az oxidációs folyamatok kifejlődése kevésbé volt kifejezett. A mért millivolt értékek alacsonyabbak voltak azonban ez esetben nemcsak a nagyobb p_H értékkel függ össze, hiszen, amint a grafikonokból látható, az RH értékek is következetesen alacsonyabbak az 1–3. sz. talajok esetén, mint a 4–6. számúaknál.

Mint a grafikonokból kitűnik, a talaj kiszáradásával és az oxidációs folyamatok kifejlődésével a redoxpotenciál oly magas értékeket vehet fel amelyeknél több — a növénytáplálkozás szempontjából fontos — elem, mint pl. a mangán a növények számára nem hozzáférhető vegyületekbe megy át. Természetesen e

* A méréseket di Gléria János int. igazgató útmutatásai alapján és segítségével végeztük, kinek ezért e helyen is kifejezzük köszönetünket.



tény jelentőségét nem szabad túlbecsülnünk, mert a gyökerek közvetlen környezetében uralkodó redoxviszonyok lényegesen különbözhetnek a gyökerektől távolabb eső talajrészek redox viszonyaitól, mivel ennek jellegét döntően a talajban uralkodó mikrobiológiai folyamatok szabják meg.

Külön figyelmet kell szentelnünk a talaj p_H -jának a kísérlet folyamán bekövetkező változására. A kísérletekből látható, hogy a körülmények változásával a talaj p_H -ja is jelentős változásokat szenved. Ez ismét figyelmeztet bennünket arra, hogy egy talaj bármilyen kísérleti adata is talaj jellemzésére csak igen korlátozott mértékben használható fel, és a talaj különböző sajátságainak a megváltozását, a megváltozás törvényszerűségeit, a talaj dinamikáját kell figyelembe venni. Erre elegendő bizonyíték a 7. sz. grafikon p_H görbéje. Ebben az esetben pl. semmi egyéb beavatkozás nem történt, azonkívül, hogy a talajt desztillált vízzel állandóan nedves körülmények között tartottuk és a p_H időbeli változása mégis határozott tendenciát mutat és jelentős megváltozás észlelhető. Az anaerob kezelt talajoknál általában a p_H érték növekedését láthatjuk, de legkifejezettebben meszezett minták esetén. Az 1–6. sz. mintáknál, bár a p_H értékek ingadozása jelentős, kifejezetten emelkedő tendencia nem mutatkozik, sőt a 4. és 6. sz. grafikonoknál a p_H értékének határozott negatív irányú változását vehetjük észre.

A talajdegradációhoz szükséges időleges anaerob viszonyok, mint a kísérletek mutatják, megmutatkoznak a megfelelő redoxpotenciál adatokban is. Ezért a talaj degradációs bomlásánál jó felvilágosítást adnak a folyamat kialakulását és előrehaladását illetően. Az anaerob viszonyok között tartott talajokban ugyanis (mint erről folytatólagos közleményünkben fogunk beszámolni) határozottan észlelhetők a degradáció jelei. Nagy figyelmet érdemel az a körülmény is, hogy — amint ez a grafikonokból is látható — a p_H értékek különösen a Na_2SO_4 -os kezeléseknél erős ingadozást mutatnak. Ez arra mutat, hogy a talajok p_H -értékei sok SO_4 -ion jelenlétében erősen függenek a redox folyamatoktól, hiszen, mint azt későbbi közleményünkben részleteiben tárgyaljuk, a SO_4 -ionok jelenlétében sajátos irányt vehet a talajdegradáció.

A p_H ingadozás e mintákban párhuzamosan észlelhető a redox viszonyok változásával.

Összefoglalás

1. Egy ugyanazon talajban modellkísérletekben a különböző kezelések hatására más és más redox viszonyokat hoztunk létre.

2. Az állandóan vízzel fedett talajmintákban következetesen alacsony RH értékeket kaptunk, míg a szellőzöttékben élesen megmutatkoznak a vízzel való telítés, valamint kiszáradás következményei. Kiszáradáskor emelkedett, vízzel való telítésnél pedig élesen esőkken az RH értéke.

3. Ugyanolyan körülmények mellett, $CaCO_3$ alkalmazása nemcsak a mért potenciált, hanem az RH értékeket is befolyásolja. A p_H értékek általában a kísérlet tartama alatt figyelemreméltó változásokat mutattak.

4. Azonos körülmények mellett a kezeléshez használt Na sók anionjaitól függően jól észlelhető különbségek mutatkoztak a redox viszonyokban.

Érkelt : 1955. augusztus 1.

Irodalom

- [1] Brown, L. A.: Soil Sci. 37. 65. 1934.
- [2] Burrows, W. C. & Cordon, T. C.: Soil Sci. 42. 1. 1936.

- [3] Gillespie, K. G.: Soil Sci. 9 199. 1920.
 [4] Heszner, A.: PflErnähr. 18 13. 1930.
 [5] McKenzie, L. J. & Erickson, A. E.: Soil Sci. Soc. of Amer. Proc. 18. 481. 1954.
 [6] Prettenhoffer, I. és munkatársai: Agrokémia és Talajtan. 1. 211. 1951.
 [7] Puri, A. H.: Soil Sci. 46. 324. 1938.
 [8] Remezov, N. P.: Z. PflErnähr. 15 A 34. 1930.
 [9] Sik, K.: Hidrológiai Közöny. 19. 106. 1949.
 [10] Sik, K.: Agrártudomány. 1. 409. 1950.
 [11] Starkey, R. L. & Wight, K. M.: Anaerobic Corrosion of Iron in Soil. Amer. Gas. Ast. New-York. 1951.
 [12] Szerdobolszkij, I. P.: Talajtan Int. munkái 31. 82. SzU. Tud. Akad. Moszkva. 1950.
 [13] Szerdobolszkij, I. P.: Talajtan Intézet munkái 73. Sz. U. Tud. Akad. Moszkva. 1950.
 [14] Szerdobolszkij, I. P.: Pecsvegyenije. 1953. 1. 26.
 [15] Vámos, Gy.: Agrártudomány 7. 109. 1955.
 [16] Viljamsz, V. R.: Talajtan. Akad. Kiadó. Budapest. 1950.
 [17] Wartenberg, H.: Z. PflErnähr. 37. 149. 1935.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ В МОДЕЛЬНЫХ ОПЫТАХ

Ф. Мате и И. Саболич

Научно-Исследовательский Институт Агрохимии г. Будапешт (Венгрия)

Резюме

Авторы исследовали изменение окислительно-восстановительного потенциала черноземно-луговой почвы в модельных опытах (в больших воронках) в зависимости от аэробных и анаэробных условий, солей и содержания CaCO_3 .

Схема опыта следующая:

1	2	3	4	5	6 Ряд временного увлажнения
12	11	10	9	8	7 Ряд постоянного увлажнения
H_2O	N/100	N/100	N/100	N/100	H_2O
	NaHCO_3	Na_2SO_4	Na_2SO_4	NaHCO_3	

В почву добавлен
углекислый кальций

В каждой воронке было по 2 кг почвы, в которых определялись pH и окислительно-восстановительный потенциал. Потенциал измерялся системой электродов платина-каломель, с помощью титрископа. Результаты изображены на графиках 1—12. Как видно из графиков различные условия, в первую очередь влажность, сильно влияют на окислительно-восстановительный потенциал. В образцах постоянного увлажнения получены крайне низкие значения RH . При высыхании почвы с развитием сильного аэриозиса повышается значение RH . Присутствие углекислого кальция изменяет окислительно-восстановительный потенциал не только через pH , но как видно из графиков 1—3, данные RH в моделях 1—3 являются более низкими, чем в моделях 4—6. Заслуживает внимание изменения в опытах pH . Это изменение имеет определенную динамику даже в тех образцах, где применялась только дистиллированная вода без солей и CaCO_3 .

Из графиков видно, что величина pH значительно изменяется при обработке почвы pH 100 сульфатом натрия. Из этого следует, что в почвах, содержащих много сульфатов изменение окислительно-восстановительного потенциала особенно сильно влияет на почвенную реакцию.

Изменение окислительно-восстановительного потенциала в почвах имеет связь с почвенной деградацией, о которой будет сообщено в последующих статьях 1—12 графики. ОВП, RH и pH в различных вариантах опыта.

Untersuchung der Redoxverhältnissen von Böden durch Modellversuche

F. MÁTÉ und I. SZABOLCS

Agrochemisches Forschungsinstitut, Abteilung für Bodenkunde, Budapest (Ungarn)

Zusammenfassung

Von der über den Theiss liegenden Gegend stammende Wiesenbodenproben wurden 12-erlei Behandlung unterworfen:

1	2	3	4	5	6	von Zeit zu Zeit benetzt
12	11	10	9	8	7	stets feucht gehalten
H ₂ O	0,01 n	0,01 n	0,01 n	0,01 n	H ₂ O	
	NaHCO ₃	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃		
Vermischt mit 2,5% CaCO ₃ (bezogen auf dem Gewicht des Bodens)						

Bodenproben von je 2 kg wurden in Glastrichtern behandelt, und Änderungen im Redoxpotential bzw. im pH-Wert laufend als eine Funktion der Zeit bestimmt. Es wurden auch verschiedene chemische Untersuchungen mit der Zielsetzung durchgeführt, um die Degradationserscheinungen des Bodens kennen zu lernen. Diese Ergebnisse werden erst später veröffentlicht. Zur Messung diente ein einfaches Platin-gesättigte Kalomel-Elektrodenpaar, mittels einem Metrohm-Titriskop-Apparat, während auch die pH-Werte mittels demselben Apparat elektrometrisch bestimmt wurden. Die aus dem Trichter entnommenen Bodenproben wurden auf ursprünglichem Feuchtigkeitszustand nach Zugabe von Chinchinhydrat untersucht. Die Messungsergebnisse sind in Abb. 1–12 dargestellt. Die Nummern entsprechen den Behandlungsarten nach obigem Schema. Die Kurven zeigen die Werte des Redoxpotentials in mV, sodann die Änderung der pH-, bzw. rH-Werte, als Funktionen der verlaufenen Zeit. Wie aus den Abbildungen ersichtlich, bewirken die verschiedenen Verhältnisse (hauptsächlich die Bodenfeuchtigkeit und anknüpfend auch die Bodenlüftung) die Bildung sehr voneinander abweichende Redoxpotentialwerte. Die bei einem ständigen Feuchtigkeitsüberschuss aufbewahrten Bodenproben zeigten sehr niedrige Redoxpotentiale und rH-Werte, während mit der Trocknung des Bodens eine Aerobiose erschien.

Die Anwesenheit von CaCO₃ im Boden verändert den Potential nicht nur durch eine auf die pH-Werte ausgeübte Wirkung, sondern — wie aus Abb. 1–3, ersichtlich — auch durch die Abnahme der rH-Werte, die niedriger sind, als die in Abb. 4–6 dargestellten.

Die Änderung der pH-Werte während der Versuche ist besonders merkwürdig. Eben die mit destilliertem Wasser benetzten Bodenproben zeigen eine beträchtliche Änderung.

Investigation of Redox-Conditions of Soils in Model Experiments

F. MÁTÉ and I. SZABOLCS

Department of Soil Science, Institute of Agrochemical Research, Budapest (Hungary)

Summary

Samples of a meadow soil from the territory beyond the river Tisza were treated differently according to the scheme:

1	2	3	4	5	6	moistened periodically by,
12	11	10	9	8	7	kept moist by an excess of
H ₂ O	0,01 N	0,01 N	0,01 N	0,01 N	H ₂ O	
	NaHCO ₃	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃		

Mixed with a quantity of
CaCO₃ corresponding to
2,5% of the soil

2 kg samples of soil were treated in glass funnels. Changes in redox potential and p_H values were determined as a function of time. In addition to that, various chemical investigations were carried out in several directions, with the aim of studying the degradation processes of the soil. Results will be published later. Values of redox potential were measured by a plain platinum-saturated calomel electrode pair, using a Metrohm Titriskop apparatus. The p_H values were measured by electrometry, with the same apparatus, in a soil sample taken from the funnel, in original moisture conditions, after addition of quinhydrone. The results of measurements are shown by graphs 1—12, the numbers indicating the type of treatment according to the scheme given previously. The graphs show the values of redox potential in mV, of p_H and of r_H as a function of time. It can be seen that different conditions, mainly the different moisture content of soil (and in connection with it also soil aeration) may lead to extremely divergent values of redox potential in soils. In soil samples kept durably under excess moisture the values of redox potential and of r_H were extraordinarily low whereas with the drying of soil aerobiosis became dominant.

The presence of calcium carbonate in soil changes the value of redox potential. It is of interest to state that not only the values of p_H but—as visible from graphs 1—3 — also those of r_H ranged below those of graphs 4—6.

The change of p_H values during the experiment deserve to be mentioned in that this change showed an appreciable extent even when moistening the soil with pure distilled water.

It can also be seen that p_H values showed mainly at treatments with a 0.01 *N* solution of sodium sulphate a rather irregular fluctuation. From this, it may be concluded that in soils containing much sulphate the changes in the values of redox potential extremely affect the conditions of reaction.

The measured changes in the values of redox potential are definitely correlated with degradation processes taking place in soils. Data referring to this correlation will be published later.

Graphs 1—12. Changes in the values of redox potential, of r_H and p_H under different treatments, as plotted as a function of time.